

REPUBLIC FRANCAISE  
BEST AVAILABLE COPY



PCT/2004/01972

REC'D 29 OCT 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 AOUT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

### PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

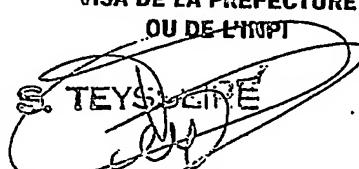
REMISSION DES PIÈCES DATE 25 JUIL 2003 à l'INPI 69 INPI LYON		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	0309152 25 JUIL. 2003	RHODIA SERVICES ESSON Jean-Pierre Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 Saint Fons Cedex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03108			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / / /
		N°	Date / / /
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date / / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles			
4 DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / /	N°
		Pays ou organisation Date / / /	N°
		Pays ou organisation Date / / /	N°
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Avenue Ramboz BP 33	
	Code postal et ville	69192	SAINT FONS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Reçue à l'INPI
DATE	69 INPI LYON
LIEU	0309152
N° D'ENREGISTREMENT	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>( facultatif )</i>		R 03108
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		ESSON
Prénom		Jean-Pierre
Cabinet ou Société		Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		07046
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon BP 62
	Code postal et ville	69192 SAINT-FONS
N° de téléphone <i>( facultatif )</i>		04 72 89 69 52
N° de télécopie <i>( facultatif )</i>		04 72 89 69 68
Adresse électronique <i>( facultatif )</i>		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Palement échelonné de la redevance		Palement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 
Jean-Pierres ESSON 		

## Procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles.

Elle se rapporte, plus particulièrement, à un procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles à partir d'un milieu provenant de l'hydrocyanation de mononitriles insaturés.

10 Les composés dinitriles tels que l'adiponitrile sont des intermédiaires chimiques importants pour la fabrication de nombreux composés. L'adiponitrile est, notamment, un intermédiaire chimique pour la synthèse de différents monomères utilisés dans la fabrication de polymère tels que les polyamides.

15 Par ailleurs, le procédé de synthèse de composés dinitriles utilisé industriellement consiste à réaliser une hydrocyanation en deux étapes de dioléfines, par exemple du butadiène.

Dans une première étape, la synthèse permet de produire des mononitriles insaturés. Ces derniers sont utilisés comme matière première dans une seconde étape pour être transformés en 20 dinitriles par réaction avec une molécule de cyanure d'hydrogène. Généralement, ces deux étapes sont réalisées successivement avec une circulation des différents flux, comme par exemple le flux de système catalytique, entre celles-ci. Toutefois, elles peuvent être conduites de manière séparée et indépendante.

25 Le milieu réactionnel issu de la deuxième étape contient les dinitriles formés, les mononitriles non transformés et le système catalytique, ainsi que des sous-produits divers.

Les procédés comprennent des étapes de traitement de ce milieu réactionnel pour d'une part séparer le système catalytique et d'autre part séparer les dinitriles, des mononitriles qui seront 30 avantageusement recyclés.

La séparation du système catalytique est généralement obtenue par décantation et/ou par extraction liquide/liquide avec un solvant d'extraction tels que des hydrocarbures.

La phase organique comprenant les mononitriles et dinitriles est traitée dans une étape de 35 distillation pour séparer les mononitriles des dinitriles d'une part et les produits lourds d'autre part. Cette étape de distillation comprend, dans les procédés actuels, deux colonnes de distillation,

dans une première colonne les produits de point d'ébullition plus bas que celui des dinitriles, tels que les mononitriles sont séparés et récupérés en tête de colonne, la fraction lourde contenant les dinitriles est alimentée dans une seconde colonne de distillation permettant de distiller les dinitriles qui sont récupérés en tête de colonne.

5

Ce procédé présente plusieurs inconvénients dont celui de maintenir les composés dinitriles à une température élevée pendant une durée relativement longue.

10 Ce maintien à une température élevée favorise la formation de sous produits provenant de la dégradation des dinitriles. Ainsi dans le cas de l'adiponitrile, il se forme notamment un sous produit, l'iminocyanocyclopentane (ICCP). Ce sous produit est très difficilement séparable de l'adiponitrile. En outre, dans les procédés de transformation de l'adiponitrile en d'autres composés comme par exemple, en hexaméthylène diamine, les sous produits peuvent être transformés en d'autres composés difficilement séparables. Ainsi, au cours de l'hydrogénéation de l'adiponitrile en hexaméthylènediamine, l'ICCP est transformé en aminométhylénecyclopentaneamine (AMCPA). Ces impuretés ne peuvent être admises dans les procédés de fabrication de polymères tels que le polyamide, notamment quand ceux-ci sont utilisés pour la fabrication de fils textiles.

20 Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un nouveau procédé de préparation et de séparation de composés dinitriles permettant, notamment, de limiter et minimiser la formation de sous-produits pendant la récupération et extraction des composés dinitriles formés.

25 La présente invention a pour objet un procédé de fabrication et de séparation de dinitriles à partir d'un milieu provenant de l'hydrocyanation de mononitriles insaturés caractérisé en ce qu'il consiste à

- 30 ➤ Alimenter le milieu contenant les dinitriles dans une colonne de distillation au niveau d'un plateau théorique de la colonne
- A récupérer en tête de colonne les composés de point d'ébullition plus bas que celui des dinitriles
- 35 ➤ A récupérer la fraction intermédiaire contenant les dinitriles à partir d'un plateau théorique situé à une partie inférieure de la colonne par rapport au plateau d'alimentation du milieu contenant les dinitriles
- A récupérer les produits de point d'ébullition plus élevé que celui des dinitriles en pied de colonne.

Selon une caractéristique de l'invention, la température de pied de colonne est inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 140°C et 190°C. Une telle température de pied de colonne permet de limiter la formation de sous-produits notamment par dégradation thermique des dinitriles. Par température de pied de colonne, on entend la température de la phase liquide dans le bouilleur de la colonne ainsi que la température de paroi dudit bouilleur.

Avantageusement, la fraction intermédiaire comprenant les dinitriles est récupérée sans reflux ou avec un reflux. Le taux de reflux peut représenter de 1 à 6 % en poids de la fraction récupérée. Le reflux peut être introduit dans la colonne au même niveau que le prélèvement de la dite fraction ou à un niveau différent.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les composés dinitriles produits par le procédé de l'invention sont des composés de formule générale (I) suivante.



dans laquelle le radical R représente un radical hydrocarboné saturé comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.

Les composés dinitriles préférés de l'invention sont choisis dans le groupe comprenant l'adiponitrile, le méthyl-glutaronitrile, l'éthyl succinonitrile.

La distillation est réalisée sous une pression adaptée en fonction de la nature des composés dinitriles à séparer, de préférence à une pression comprise entre 1 kPa et 5 kPa.

La distillation de l'invention peut être réalisée dans tout dispositif convenable tel que colonne à plateaux, colonne à remplissage, colonne à cloisons. Le nombre de plateaux théoriques de la colonne est déterminé en fonction de la nature des composés à traiter. Généralement, des colonnes présentant un nombre de plateaux théoriques compris entre 6 et 20 sont convenables pour l'invention.

La fraction intermédiaire comprenant les composés dinitriles est soutirée de la colonne de distillation avantageusement à l'état liquide ou à l'état vapeur. La fraction recueillie en tête de colonne contient, dans le cas d'un procédé d'hydrocyanation, les mononitriles insaturés présents dans le milieu.

Le procédé de l'invention permet de récupérer un dinitrile contenant une très faible quantité de sous-produits provenant de la décomposition thermique des composés dinitriles.

Par ailleurs, le procédé de l'invention permet d'obtenir un composé dinitrile contenant une très faible concentration d'impuretés en utilisant une seule colonne de distillation, c'est à dire avec un coût d'investissement et de fonctionnement réduit par rapport aux installations actuelles comprenant deux colonnes montées en série.

5

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu de la description d'un exemple de réalisation du procédé de l'invention donné uniquement à titre d'illustration et fait en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- 10 - la figure 1 représente un schéma synoptique d'une installation de séparation de dinitriles de l'art antérieur,
- la figure 2 représente un schéma synoptique d'un mode de réalisation d'une installation de séparation de dinitriles conforme à l'invention.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1 :

15

En référence à la figure 1, un mélange issu d'un procédé de fabrication d'adiponitrile par hydrocyanation de pentènenitriles en présence d'un système catalytique comprenant un complexe organométallique de nickel et de tritolylphosphite et d'un acide de Lewis ( $ZnCl_2$ ), est alimenté en 1 dans une première colonne 2 de distillation comprenant un garnissage et présentant un nombre 20 de plateaux théoriques égal à 6. La température de pied de colonne est de 161°C, et la pression de fonctionnement est de 2 kPa.

25

Le soutirage d'une fraction de tête 5 est réalisé avec un reflux 4. la fraction 5 soutirée comprend les produits présentant une température d'ébullition inférieur à celle de l'adiponitrile ou plus généralement à celles des dinitriles présents dans le milieu. Comme cela est indiqué dans le tableau I ci-dessous, cette fraction de tête est constituée principalement de pentènenitriles qui n'ont pas été transformés en dinitriles.

30

Le liquide présent en fond de colonne circule dans une boucle 7 comprenant un bouilleur. Une fraction 6 de queue est soutirée en fond de colonne 2 ou à partir de cette circulation.

Cette fraction 6 est alimentée dans une seconde colonne 8 de distillation. Dans l'exemple illustré, la colonne 8 est semblable à la colonne 2. La température de pied de colonne est de 164°C et la pression de 2 kPa.

35

L'alimentation de la fraction 6 est réalisée au niveau d'un plateau intermédiaire de la colonne 8. Les dinitriles dont l'adiponitrile sont récupérés sous forme de fraction de tête 9, avec un reflux 10. Les composés de point d'ébullition plus élevé que celui de l'adiponitrile et des dinitriles présents sont récupérés sous forme d'une fraction de queue 11. Comme dans la colonne 2, une circulation 12 du liquide présent dans le fond de colonne est réalisée avec présence d'un bouilleur dans la boucle de circulation.

- La composition des différentes fractions est indiquée dans le tableau I ci-dessous.
- Le temps de séjour du mélange et notamment de l'adiponitrile et des dinitriles est la somme des temps de séjour dans les colonnes 2 et 8.
- La concentration en ICCP dans la fraction de tête 9 de la seconde colonne 8 est de 0,08 % en
- 5 poids.

Tableau I

	mélange 1	Fraction 5	Fraction 6	Fraction 9	Fraction 11
pentènenitriles (% poids)	19,6	97,6	0,16	0,17	0
Dinitriles (% poids)	80	2,4	99,34	99,82	90,99
composés lourds (% poids)	0,4	0	0,5	0,01	9,01
flux total (kmol/h)	1	0,2	0,8	0,76	0,044

- Par composés lourds, on désigne les composés de point d'ébullition supérieur à celui de
- 10 l'adiponitrile

## EXEMPLE 2

En référence à la figure 2, un mélange correspondant à celui de l'exemple 1 est alimenté en 13 sur un plateau intermédiaire d'une colonne 14 de distillation à garnissage. Cette colonne présente 6 plateaux théoriques et fonctionne sous une pression de 2 kPa avec une température de pied de colonne de 164°C.

Les composés de point d'ébullition plus faible que ceux des dinitriles présents, plus particulièrement de celui de l'adiponitrile sont récupérés dans une fraction 17 en tête de colonne 20 15 avec un reflux 16. La composition de cette fraction de tête 17 est indiquée dans le tableau II ci-dessous et comprend notamment les pentènenitriles qui n'ont pas été transformés.

Les composés de point d'ébullition plus élevé que ceux des dinitriles présents, plus particulièrement de celui de l'adiponitrile sont récupérés en pied de colonne 17 avec une circulation du liquide en fond de colonne à travers un boucle 18 comprenant un bouilleur.

25 Les dinitriles dont l'adiponitrile sont récupérés dans une fraction 19 par soutirage à partir d'un plateau intermédiaire situé à une position inférieure par rapport à l'alimentation 13 du mélange à traiter.

La composition des différentes fractions est indiquée dans le tableau II ci-dessous.

Le temps de séjour du mélange et notamment des dinitriles dont l'adiponitrile est de même ordre de grandeur que celui observé dans la colonne 8 de l'exemple 1. Ainsi, le procédé de l'invention permet de séparer et récupérer les dinitriles dont l'adiponitrile avec un temps de séjour de ce composé dans la colonne de distillation inférieur à celui observé dans l'exemple 1. En effet, le temps de séjour dans la colonne 2 est supprimé avec le procédé de l'invention.

5 Le procédé de l'invention permet de récupérer des dinitriles contenant 0,04 % en poids d'ICCP.

Tableau II

	Mélange 1	Fraction 15	Fraction 19	Fraction 17
Pentènenitriles (% poids)	19,6	97,6	0,17	0
adiponitrile (% poids)	80	2,4	99,82	90,99
composés lourds (% poids)	0,4	0	0,01	9,01
flux total (kmol/h)	1	0,2	0,76	0,044

## Revendications

- 5     1. Procédé de fabrication et de séparation de dinitriles à partir d'un milieu provenant de l'hydrocyanation de mononitriles insaturés caractérisé en ce qu'il consiste à
  - Alimenter le milieu contenant les dinitriles contenant les composés dinitriles dans une colonne de distillation
  - A récupérer en tête de colonne, les composés de point d'ébullition plus bas que celui des 10 dinitriles
  - A récupérer la fraction intermédiaire contenant les dinitriles à partir d'un plateau théorique situé à une partie inférieure de la colonne par rapport au point d'alimentation du mélange
  - A récupérer en pied de colonne, les produits de point d'ébullition plus élevé que celui des dinitriles.
- 15    2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de pied de colonne est inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 140°C et 190°C.
- 20    3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la récupération de la fraction intermédiaire est récupérée sans reflux.
- 25    4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la récupération de la fraction intermédiaire est effectuée avec un taux de reflux compris entre 1 et 6% en poids de la fraction intermédiaire.
- 30    5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés dinitriles sont des composés de formule générale (I) suivante.  
                        NC – R –CN       (I)
- 35    dans laquelle le radical R représente un radical hydrocarboné saturé comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.
6. Procédé selon l'une des revendications 5, caractérisé en ce que les dinitriles sont choisis dans le groupe comprenant l'adiponitrile, le méthyl-glutaronitrile, l'éthyl succinonitrile.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé sous une pression comprise en 1 kPa et 5 kPa.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce la colonne de distillation est une colonne à plateaux, une colonne à garnissage ou une colonne à cloisons.  
5

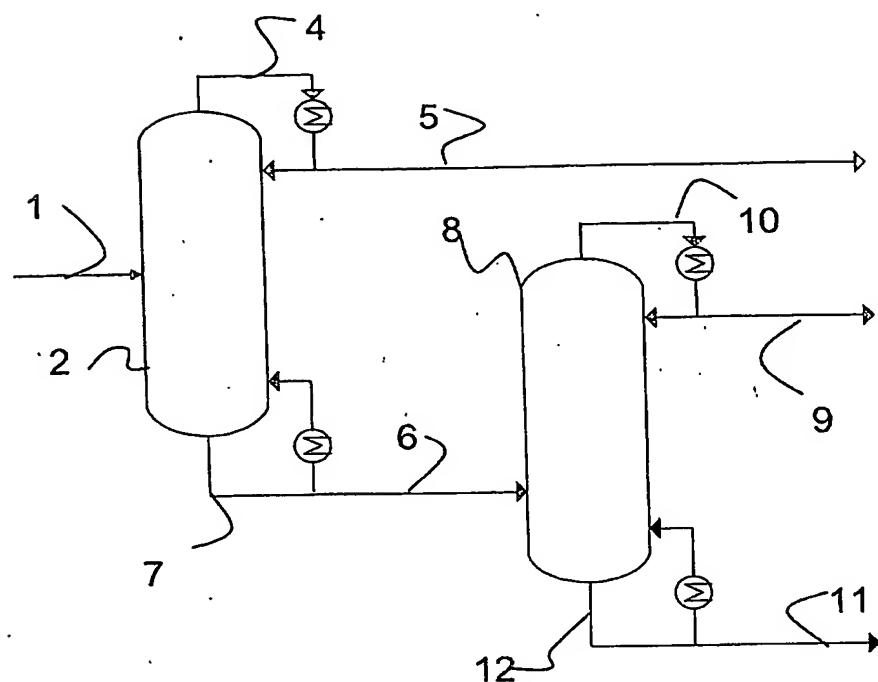
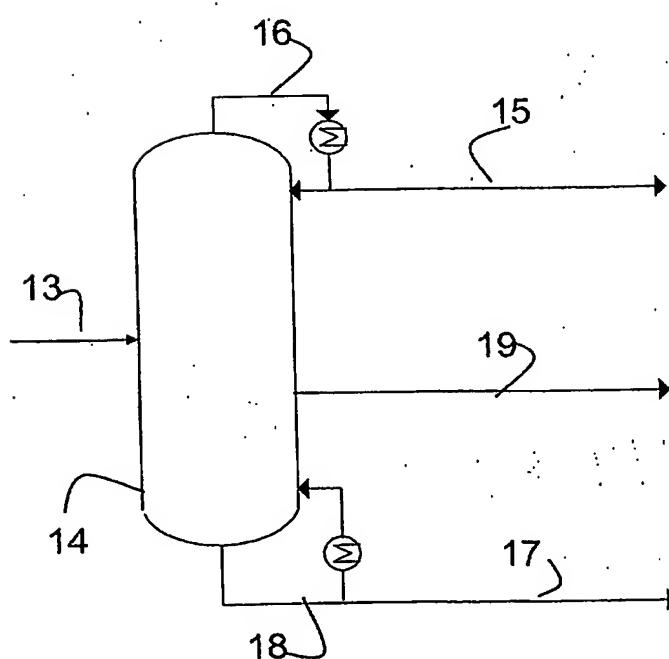
FIG. 1

Fig 2

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235'02

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1... / 1...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	R 03108		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 09 J52		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 SAINT-FONS			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom AMOROS			
Prénoms Daniel			
Adresse	Rue	12 impasse Mercy	
	Code postal et ville	69200	Venissieux
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom LECONTE			
Prénoms Philippe			
Adresse	Rue	43, rue Sainte Beauve	
	Code postal et ville	69330	MEYZIEU
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom GERBER			
Prénoms Jérôme			
Adresse	Rue	Appt 10, 23, rue président KRUGER	
	Code postal et ville	69008	LYON
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S)			
DU (DES) DEMANDEUR(S)			
OU DU MANDATAIRE			
(Nom et qualité du signataire)			
25-07-2003 Jean Pierre ESSON			